

# COATED GLASS MATERIAL AND METHOD FOR SAID COATING

**Publication number:** JP2239135 (A)

**Publication date:** 1990-09-21

**Inventor(s):** JIYANKUROODO WAYOWA; JIYANNMISHIERU DOYUPOU  
+

**Applicant(s):** GLAVERBEL +

**Classification:**

















**- international:** *B32B7/02; C03C17/36; C23C14/06; C23C14/08; C23C14/18; C23C14/34; E06B3/67; G02B1/10;* (IPC1-7): B32B7/02; C03C17/36; C23C14/06; C23C14/34

**- European:** C03C17/36; C03C17/36B320; C03C17/36B339; C03C17/36B342; C03C17/36B346; C03C17/36B352L; C03C17/36B356; C23C14/08D; C23C14/08H; C23C14/08J; C23C14/08L; C23C14/18B; E06B3/67F; G02B5/08M2S

**Application number:** JP19890345057 19891227

**Priority number(s):** GB19890000165 19890105

**Also published as:**

 JP2835532 (B2)  
 FR2641272 (A1)  
 US5153054 (A)  
 SE8904230 (L)  
 SE469522 (B)  
 NO300171 (B1)  
 NL8903148 (A)  
 NL194913 (C)  
 LU87645 (A1)  
 GB2229738 (A)  
 DK635689 (A)  
 DK172762 (B1)  
 DE3941026 (A1)  
 DE3941026 (C2)  
 CH679579 (A5)  
 BE1002968 (A5)

<< less

Abstract not available for JP 2239135 (A)

Abstract of corresponding document: **FR 2641272 (A1)**

L'invention se rapporte à un substrat portant un revêtement multi-couches comprenant une couche réfléchissante d'argent prise en sandwich entre une sous-couche transparente et une couche de recouvrement transparente.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑥ 公開特許公報 (A) 平2-239135

⑤ Int. Cl. <sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)9月21日

C 03 C 17/36  
B 32 B 7/02  
C 23 C 14/06  
14/34

1 0 3

8017-4C  
6804-4F  
8722-4K  
8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数 26 (全10頁)

⑧ 発明の名称 被覆ガラス材料及びその被覆方法

⑨ 特 願 平1-345057

⑩ 出 願 平1(1989)12月27日

優先権主張 ⑪ 1989年1月5日 ⑫ イギリス (GB) ⑬ 8900165.5

⑭ 発 明 者 ジヤン・クロード・ワ ベルギー国 6428 アン・シユル・ウール、シユマン、  
ヨワ ドゥルトル、ウール 153

⑮ 発 明 者 ジヤン・ミシエル・ド ベルギー国 1060 ブリュツセル、リュ、サン・ベルナ  
ユボウ ル 181

⑯ 出 願 人 グ ラ ヴ ル ベ ル ベルギー国 1170 ブリュツセル、シヨセ、ド、ラ、イ  
ユルブ 166

⑰ 代 理 人 弁理士 安達 光雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 被覆ガラス材料及びその被覆方法

2. 特許請求の範囲

1. 透明下部被覆及び透明上部被覆の間にサンドイッチされた銀の反射層を有する多層被覆を担持するガラス材料の基体において、銀層に対する下部被覆が金属酸化物の少なくとも一つの層を有し、銀層に対する上部被覆が、チタン、アルミニウム、不銹鋼、ビスマス、錫及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した犠牲金属の酸化物の層(これは犠牲金属の初期付着及びその酸化物への変換によって形成される)、1.5 nm以下の厚さを有する酸化亜鉛の層、及び酸化錫、酸化ビスマス、酸化アルミニウム、二酸化チタン及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した金属酸化物の最上部上被覆層を含有することを特徴とする被覆基体。

2. 下部被覆が、酸化錫及び二酸化チタンから選択した金属酸化物の層を含有する請求項1記

載の被覆基体。

3. 下部被覆が二つ以上の異なる金属酸化物を含有する請求項1又は2記載の被覆基体。

4. 下部被覆が基体上に付着した二酸化チタンの層及び上記二酸化チタン上に付着した酸化錫の層を含有する請求項3記載の被覆基体。

5. 犠牲金属がチタンである請求項1~4の何れかに記載の被覆基体。

6. 上部被覆の酸化亜鉛層が5~15 nmの範囲の厚さを有する請求項1~5の何れかに記載の被覆基体。

7. 酸化亜鉛層が7~13 nmの範囲の厚さを有する請求項6記載の被覆基体。

8. 下部被覆が銀層の直ぐ下に付着した酸化亜鉛の層を含む請求項1~7の何れかに記載の被覆基体。

9. 酸化亜鉛の下被覆層及び上被覆層が相互に実質的に同じ厚さを有し、かかる厚さが5~14 nmの範囲である請求項8記載の被覆基体。

10. 銀層が8~12 nmの範囲の厚さを有する請

求項1~9の何れかに記載の被覆基体。

11. 0.1未満の放射率を有する請求項10記載の被覆基体。

12. 銀層に対する上部被覆及び下部被覆の各々の合計の厚さが30~45nmの範囲である請求項1~11の何れかに記載の被覆基体。

13. 犠牲金属層が2~12nmの範囲の厚さに付着せしめられている請求項1~12記載の被覆基体。

14. 犠牲金属層が2~3nmの範囲の厚さに付着せしめられている請求項13記載の被覆基体。

15. 酸化錫が15~30nmの範囲の厚さで下部被覆中に存在し、二酸化チタンが2~8nmの厚さで下部被覆中に存在する請求項2~14の何れかに記載の被覆基体。

16. 上部被覆が酸化亜鉛層と前記最上層の間に付着させた酸化錫の層を含み、かかる最上層が二酸化チタンの層である請求項1~15の何れかに記載の被覆基体。

17. 二酸化チタンの最上層が8~15nmの範囲

によつて形成することを特徴とする方法。

21. 層を磁氣的に増強されたスパッタリングによつて付着させる請求項20記載の方法。

22. スパッタリングが多重陰極を使用する請求項21記載の方法。

23. 少なくとも二つの層を単一パスで付着させる請求項20~22の何れかに記載の方法。

24. 少なくとも二つの酸化物層を酸素含有雰囲気中で各金属の反応性スパッタリングによつて生成させる請求項20~22の何れかに記載の方法。

25. 被覆材料の層を付着させた後、基体の被覆面の周辺端縁部から除去し、次いで接着剤のストリップを上記端縁部に付与する請求項20~24の何れかに記載の方法。

26. 被覆材料の除去を研磨ミルで行う請求項25記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は被覆ガラス材料に関する。特に本発明はガラス上に規定された有利な順序で付着さ

の厚さを有する請求項16記載の被覆基体

18. 一面の周辺端縁に接着剤のテープを有し、前記面の残部部に請求項1~17の何れかに記載の被覆を有する被覆基体。

19. 基体が透明である請求項1~18の何れかに記載の被覆基体。

20. 被覆が、透明下部被覆及び透明上部被覆の間にサンドイッチされた銀の反射層を含有するガラス材料の基体上に多層被覆を付着させる方法において、銀層に対する下部被覆を金属酸化物の少なくとも一つの層を付着させることによつて形成し、銀層に対する上部被覆を、順次、チタン、アルミニウム、不銹鋼、ビスマス、銅及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した犠牲金属の層を付着させ、金属を酸化物に変換し、15nm以下の厚さを有する酸化亜鉛の層を付着させ、そして酸化錫、酸化ビスマス、酸化アルミニウム、二酸化チタン、及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した金属酸化物の最上部被覆層を付着させること

せた材料の数層を含有する被覆に関する。

「ガラス材料 (glazing material)」なる表現はガラス技術の実施に当つて使用されるプラスチック又はガラス質材料のシートを表わすためにここで使用する。かかるシートは殆どの場合透明であるが、それらは着色させることができ、そして/又はそれらは単に半透明又は不透明とさえありう。不透明ガラスパネルの例としては例えば内装仕切における透明パネルの下に装着するためのパネルを挙げるのができ、この場合かかる下方パネルを通して見られない上方透明パネルの組織を再現することが望ましい。

ガラスシート及びパネルに対する広い範囲の用途は、個々の品質を改良するについてガラスの被覆にかなりの知識をもたらした。被覆は例えばガラス表面を保護するため、ガラスを着色するため、又はそれを横切つて導電性層を作るために設けることができる。

近年において、車両及びビルディングに使用するためのガラスに低放射率及び/又は他の光

学的もしくはエネルギー透過もしくは反射性を与える多層被覆の選択にかなりの研究努力が払われて来た。

一つの目的は、太陽熱の侵入を妨害することなく、又両方向への光透過の高レベルを妨害せず、パネルによつて包囲された空間内からの熱損失を減ずることにあつた。それを達成する一つの従来の提案された方法は、所望の結果を達成するため相互に補う材料の幾つかの薄層から作られた被覆を使用することによつて低輻射率品質を提供することにあつた。

要求される光学的特長の大部分は、赤外部分の大部分を反射しながら、スペクトルの可視部における放射線の大部分の透過を許容するよう充分に薄い層として付与した反射金属、例えば銀の単一被覆によつて限制的に得ることができる。しかしながら単独で使ったとき、かかる薄い金属層は大気中でやけを生じ、変色を与え、光透過を低下させ、波砕する傾向を与える。又限定された機械的強度のものであり、従つて特

にガラスパネルの縁での欠け及び摩擦を生ぜしめる傾向がある。

従つて磨耗に対して物理的に、そして腐蝕に対して化学的にそれを保護するように反射層と組合せて他の層を付与している。これらの別の層は、被覆されたガラスの光学的性質を著しく弱めることのない材料から選択しなければならない。反射層に直ぐに隣接する層は金属酸化物の層が最も普通であり、時にはワニス、プラスチック積層又は更に別のガラスシートの如き他の材料と組合せて用いられる。かかる隣接層は或る場合には、スペクトルの可視部分に対する非反射層として作用することによつて、光学的品質を改良するために使用されている。

最も普通に使用される被覆材料の一つには、反射金属層の両側に被覆として付与された酸化錫がある。これは多くの要求品質を与え、又一般に安価である。それは(適切な厚さに付与されるならば)非反射層として特別に良好な光学的性質を有し、又隣接層に良く接合する。そ

れは反射金属の下及びその上に両方で使用されている。又全体として被覆の個々の化学的、物理的又は光学的品質を維持するため、別の金属又は金属酸化物を酸化錫に加えるか又はその一部を置換する幾つかの提案が先になされた。しかしながら添加材料の選択、及びそれらをガラスに付与する順序には複雑な問題がある。例故なら選択した材料によつて一つの品質を改良する傾向があるが一つ以上の他の品質を低下させる傾向があるからである。これはひいてはかかる他の品質についての悪い効果を修正するため更に別の層を要求することになる。

複合層の構造の代表例と其の結果はヨーロッパ特許明細書(EP-A)第226993号に記載されている。これはガラス基体上の高透過率低輻射率被覆を記載しており、それは第一透明反射防止フィルムとして亜鉛及び錫を含有する合金の酸化反応生成物を含み、第一フィルム上に付着させたプライマーフィルムとしての銅、プライマー上に付着させた透明赤外反射フィル

ムとしての銀、銀上に付着させた第二の透明反射防止フィルムとしての亜鉛及び錫を含有する合金の酸化反応生成物及び保護被覆としての二酸化チタンを含んでいる。

同様な被覆がヨーロッパ特許明細書(EP-A)第104870号に記載されており、これにはその実施例1に順次酸化錫層、銀層、銅層及び更に別の酸化錫層で被覆したフロートガラスが記載されている。各酸化錫層は厚さ30~50nmであり、銀層は8~12nmであり、銅層は丁度1~5nmである。

ヨーロッパ特許明細書(EP-A)第275474号には高透過率、低輻射率加熱可製品が記載されており、これは透明非金属基体、前記基体の面に付着させた亜鉛を含有する第一透明反射防止金属酸化物フィルム、前記反射防止金属酸化物層上に付着させた透明赤外反射金属フィルム、前記赤外反射金属フィルム上に付着させた金属含有プライマー層(この場合前記金属はチタン、ジルコニウム、クロム、亜鉛-錫合金及

びそれらの混合物からなる群から選択する)及び前記金属含有プライマー被覆上に付着させた亜鉛を含有する第二の透明反射防止金属酸化物フィルムを含有する。

かかる層を付与する確立された方法は陰極スパッタリングである。これはガラス面に被覆材料の層を与えるため代表的には0.3 Pa台の非常に低圧で行われる。それは不活性条件下例えばアルゴンの存在下に行うことができる、しかしその代りに酸素の如き反応性ガスの存在下に反応性スパッタリングとして行うこともできる。

ヨーロッパ特許明細書(EP-A)第183052号には、ガラス材料の基体に合金の酸化物反応生成物を付与するように、酸素雰囲気中で錫及び亜鉛の合金の陰極ターゲットの反応性スパッタリングの使用が記載されている。

ヨーロッパ特許明細書(EP-A)第219273号(これは自動車の窓のための導電性被覆に大きく関係している)には、酸化亜鉛の如き非反射層を先づ付着させ、続いて透明銀層、犠牲金

属層(例えばチタンの層)、二酸化チタンの層及び第二の非反射層を付着させる被覆方法及びその製品を記載している。この方法において、両非反射層は反応性スパッタリングで付着させている。

本発明は、腐蝕に対し銀を保護するばかりでなく、ガラス材料自体及び銀層の性質によりその上に与えられる如きガラスの光学的性質に悪影響をもたらすことのないように、銀反射層を有するガラスシートのための保護層の組合せを設ける問題の解決を目的としている。

本発明によれば透明下部被覆(undercoat)及び透明上部被覆(overcoat)の間にサンドイッチされた銀の反射層を含有する多層被覆を担持するガラス材料の基体を提供し、銀層に対する下部被覆は金属酸化物の少なくとも一つの層を含有し、銀層に対する上部被覆は、犠牲金属の初期付着及びその酸化物への置換によつて形成された、チタン、アルミニウム、不銹鋼、ピスマス、錫及びそれらの二つ以上の混合物から

なる群から選択した犠牲金属の酸化物の層、15 nm以下の厚さを有する酸化亜鉛の層、及び酸化錫、酸化ピスマス、酸化アルミニウム、二酸化チタン及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した金属酸化物の最上部上被覆(uppermost overcoating)層を含有する。

本発明は又ガラス材料の基体上に多層被覆を付着させる方法を提供し、この被覆は、透明下部被覆と透明上部被覆の間にサンドイッチされた銀の反射層を含有し、銀層に対する下部被覆は金属酸化物の少なくとも一つの層を付着させることによつて形成し、銀層に対する上部被覆は順次、チタン、アルミニウム、不銹鋼、ピスマス、錫及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した犠牲金属の層を付着させ、金属酸化物に変換し、15 nm以下の厚さを有する酸化亜鉛の層を付着させ、酸化錫、酸化ピスマス、酸化アルミニウム、二酸化チタン及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した金属酸化物の最上部上被覆層を付着させるこ

とによつて形成する。

本発明において規定した如き金属酸化物及び金属層の特別な組合せは従来の提案を越えた幾つかの重大な利点を提供する。例えばそれは、本明細書において後に詳述する如く、適切な厚さの前記下部被覆及び上部被覆の付与によつて悪い方法での実質的な影響を受けることなく残すことのできる望ましい光学的性質を有するガラス材料の被覆基体を提供する。本発明は更に、被覆基体の製造工程中のみならず被覆製品の寿命中にわたつて銀層の腐蝕に対する抵抗における著しい改良を提供する。基体、そして大きな基体(例えば長さにおいて5 mまでの)に対しても、その全面積にわたる被覆の均一性により、そして良い生産ラインにわたつて製品品質の一致性によつて均一な品質の製品が得られる。被覆を付与する方法は容易に実施でき、要求される長い生産ラインを通過して信頼性をもつて再生産できる。

この改良は主として酸化亜鉛の小さい厚さを

確実に行うことによつて達成されるように考えられる。上部被覆中の犠牲金属上の酸化亜鉛のこの薄層の位置も重要である。別の要因は酸化亜鉛が犠牲バリアー層を通過して拡散し、銀の不動化を行いうることにある。又酸化亜鉛の存在は、犠牲金属の酸化が完了する間銀の酸化が避けられるように、犠牲金属の酸化を増強する。前記酸化亜鉛層は非常に緊密であり、大気酸素が銀層へと侵入することを実質的に防止するよう形成できる。

反応機構が何であれ、犠牲金属の全面積にわたる均一かつ完全な酸化を確実に行うことによつて、本発明によつて規定した厚さ及び位置での酸化亜鉛の存在は、製品における所望の品質を達成する再現性ある手段を提供する。

本発明の利点は、二重窓ガラス単位を形成するため第二パネルと共にしばしば使用されるビルディングのための低放射率ガラスパネルの場合に特に著しい。しかしながら本発明は又反太陽パネル、自動車用窓及び鏡にも適用できる。

合な形は、水の如き冷却媒体で内部的に冷却された回転中空シリンドラを含むロータリー装置である。金属及び金属酸化物の種々の組合せの付与を容易にするため多重陰極スパッタリング室が一般に好ましい。

各層の好ましい配置は、別々の陰極が付着せしめられる種々の材料源を提供するような多重陰極スパッタリング室中で都合よく達成できる。酸化物が付着せしめられる順序は、各源をスパッタリング希釈中に配置する順序、及び陰極を通るガラス材料の基体の移動方向によつて制御する。

単一パスで一つ以上の層を付着させることが、スパッタリング装置の完全使用を与え、要求される被覆の迅速形成に有利である。金属又は金属酸化物の混合物の同時付着が同様に単一パスで行われる、しかしこの場合同時に活性化される二つ以上の異なる金属陰極又は要求される金属の合金を含有する単一陰極が源であることができる。

これらの異なる用途に対する被覆の主たる相違は銀層の厚さにある。反太陽パネルのための銀層の代表的な厚さは24~28 nmの範囲にある。鏡は代表的には40 nm以上の厚さを有する銀層を有する、そして低放射率被覆に対しては、銀層の厚さは通常8~12 nmの範囲である。自動車の窓の場合、犠牲金属の使用は又続く熱処理、例えばガラス質シートが受けることのある強化又は曲げ工程を通して銀層を保護するのを助ける。

本発明の最も広い用途は透明基体と組合せた形であり、ガラスが好ましいガラス材料である。

本発明のために好ましい付着方法は、磁気的に増強されたスパッタリングである。これは使用に当つて迅速で便利であるばかりでなく、厚さの均一性、層内の凝集性、及び隣接層への浸透により付着層へすぐれた物理的品質を与える。そのまま付与されるか又は金属酸化物を形成するため、求められる各金属の陰極は、付着の要求段階で活性化される。陰極の一つの特に好都合

銀及び犠牲金属層はそれぞれ不活性雰囲気、例えばアルゴン中で付着させるべきである。他の層は酸化物をそのまま付着させることによつて作ることができる、或いは好ましくは酸素含有雰囲気中で各金属の反応性スパッタリングによつて作ることができる。スパッタリングのための加工圧力は0.15~0.70 Paの範囲が好ましい。

酸素含有雰囲気中で金属のスパッタリングにおいて、酸化生成物が完全に酸化された状態で必ずしも得られない。生成物の少なくとも一部は亜酸化物として又は金属状態の形でさえ存在しうる。しかしながら反応性雰囲気中で繰り返しの付着及び被覆したパネルの繰り返しの熱処理が、先の付着中に形成された亜酸化物又は残存金属の酸化を完了させる傾向がある。

酸化に対し銀層を保護する目的のため作用する犠牲金属の場合において、これは酸化性雰囲気への繰り返して曝露中に酸化物へ変換される。これは通常大部分が続く金属酸化物の付着中に付

われるが、任意の続く熱処理中又は長期間の貯蔵中にも生ずる。銀をかく保護しないと、ガラス材料の被覆基体はその低放射率を失い、その高透過率が劇的に低下する。好ましい犠牲金属はチタンである、これは容易に酸化され、非常に低い吸光度の酸化物を形成する利点を有する。

本発明者等は、犠牲金属としてチタンの使用が銀の酸化に対する非常に有効なバリアーを与えることを見出した。

被覆中に使用する材料の各々が、全体としての被覆の性質に寄与する光学的、化学的及び物理的性質を有する。集約的にはこの性質には、低放射率及び高光伝達ばかりでなく、常温及び高温の両方及び長期間にわたつての腐蝕に対する化学的抵抗を含む。物理的性質には良好な基体に対する及び相互に対する接合及び磨損、例えばチッピング又はフレーキング及び磨耗に対する良好な抵抗を含む。

光学的には各金属酸化物層は光及び熱放射線の良好な透過を可能にし、銀層は熱放射線を反

射する。

化学的要求は、酸化に対する反射金属を保護することである。これは酸素の近接を減じ又は除去する更に別の金属又は金属酸化物層内に反射金属を内包することによつて部分的に達成され、反射金属が酸素に対して有するよりも大なる反応性を有する材料を含ませることによつて部分的に達成される。

本発明による被覆において、各連続層によつて与えられる性質には次のものを含む：

第一金属酸化物層は良好な光透過性を有し、化学的に不活性であり、物理的には基体との良好な接合を提供する。

反射金属は光透過を可能にしながら熱放射線の放射率を減ずる。

犠牲金属層は反射金属に対する保護層であり、それと接合するようになる酸素と反応する。

前述した限定された厚さを有する酸化亜鉛の上部被覆層は良好な光透過性を有し、又その下の層への酸素の侵入に対するバリアーとしても

作用する。

金属酸化物の最上層は高度に透明で非反射性であり、下層に対し、良好な耐化学性及び耐候性を有する保護バリアーを提供する。

下部被覆の透明金属酸化物層は酸化錫（これはインジウム-錫酸化物、即ちインジウムでドーパした酸化錫を含む）、二酸化チタン、酸化ビスマス、酸化アルミニウム又はこれらの酸化物の二つ以上の混合物から選択できる。異なる酸化物の複数の層としてそれは有利に存在できる。好ましい酸化物は酸化錫及び二酸化チタンである。好ましい一つの配置はガラス材料の基体上に付着させた二酸化チタンの層及び上記二酸化チタン上に付着させた酸化錫の層である。

本発明者等は驚いたことに酸化亜鉛の層の存在が又銀層の酸化を避けながら一方で犠牲金属の厚さにおける若干の減少を可能にすることを見出した。これは、犠牲金属がより容易に、完全にそして均一に酸化されるから高度の透過透過を達成するのを助長する。この利点は、上部

被覆の酸化物層の付着を実質的に純粋な酸素雰囲気中で行うとき最も著しい。

1989年1月5日付出国の英国特許出願第8900166.3号を優先権主張した本出願人の出願には、酸化亜鉛の層が銀の反射層の下に下部被覆中に含まれるような層の配置を記載し特許請求している。かかる酸化亜鉛層は、所望ならば、後述する条件の下に、本発明による被覆中に含ませることができる。

上記被覆の犠牲金属層上の酸化亜鉛の層の有利な効果は、この酸化亜鉛層を本発明の本質的な特長にする。それにも拘らず、酸化亜鉛の一定の負の特長は、酸化亜鉛の全量をしめる限り低く保つことを必要とする。例えば酸化錫と比較すると、酸化亜鉛は化学的抵抗に劣り、耐食性に劣る傾向がある。

例えば、酸化亜鉛の層を含む被覆は、たとえ不透明化層を酸化亜鉛の上に置いても、ガラス材料の基体の外面のために一般には使用できないことが知られている、何故ならばこれらの層

は大気条件に耐性がなからである。同じ問題は酸化亜鉛と酸化錫の混合物でも生ずる。かかる層は一般に密封された二重ガラスパネルの内部に使用するだけの用途を有するにすぎない。

ガラスパネルをFVBで被覆すべきとき、酸化亜鉛の存在は被覆体を接合するため使用する接着剤に問題を与える、これは、例えば酸化クロムの追加のそして相溶性接合層を介在させぬ限り、各層の分離を生ぜしめる。

酸化亜鉛は又接着剤を付与すべきである態ガラスの縁で使用するには不適当である、それは接着剤と反応する傾向があり、従つて除去すべきである。反射金属層は鋼接層に強力に接着しない傾向があり、接着剤を付与する前に除去すべきである関連問題がある。従つて本発明の一つの実施態様は、接着剤のストリップを基体の一面の周辺に付与し、本発明により被覆を上記面の残部と付与して、周辺に酸化亜鉛層を有しないことを確実にしたようなガラス材料の被覆基体にある。この被覆及び接着剤ストリップ

の材料から比較的嵩高い層を形成することである。これは安定で均一な層構造を有するための本発明の目的と矛盾するばかりでなく、層内に弱い物理的強さをもたらし、これが多分前述した低下した化学的抵抗の理由である。

従つて本発明は、上部被覆酸化亜鉛層の厚さを選択するに当つて、鋼接層に対し良好な保護を与えるのに要する最低の量と、被覆に物理的弱さと化学的反応性を導入することを避けるための最大量との間のバランスに衝突する。前述した如く、最大の許容しうる厚さは15 nmであり、好ましい下限は5 nmである。最も好ましい厚さは7~13 nmの範囲である。

上部被覆中の銀性金属上の酸化亜鉛層の外に、反射層のすぐ下で下部被覆中に被覆が酸化亜鉛層も含有するときには、前述した同日付出版に提案している如く、被覆中の酸化亜鉛の存在の負の特長を最小にするように特に注意を払わなければならない。この配置において、上部被覆及び下部被覆酸化亜鉛層は実質的に同じ厚さを

の配置は、先づ基体の一面全体にわたつて本発明による被覆層を付着させ、次いで上記面の周辺縁部分から被覆層を除去し、最後に接着剤ストリップを縁部分に付与することによつて最も好都合に達成される。被覆層の除去は、比較的軟い酸化亜鉛が軟質潤滑剤として作用し、破り去られるのではなく延びて、除去装置を汚すようにとり去られる傾向があることで一定の問題を含んでいる。従つて被覆の縁部分を除く確実な物理的方法が要求され、研磨ミルの使用が特に好ましい。

かかる接着剤を縁に設けたパネルは二重ガラス単位に使用する。有効な接着剤を設けることは、二つのパネル間に持続性の気密閉止空間を確保するために重要であり、これも縁部分には接着剤ストリップの適用前に除去すべきである。

本発明に関して最も重要なことは、酸化亜鉛がアモルファスの形で付着するのであるが、それは例えばガラスに対して直角の方向で結晶生長を受ける傾向を有し、これによつて一定重量

有するのが好ましく、両者は厚さ5~14 nmの範囲であるのが好ましい。

低放射率及び高光透過率を与えるため、好ましくは銀層の厚さは8~12 nmの狭い境界内にあるべきである。この範囲未満であると赤外反射度が一般に不充分であり、それを越えると金属は光透過に大きすぎるバリアーを与える。上述した境界内で、本発明の信頼性と再現性は0.1未満の放射率の達成を可能にする。

他の層の厚さについては、これらは、被覆基体に所望の光学的外観を与える組合せられた光学通路(各層に対する厚さと屈折率の積)を決定するについて、相互に関連して、及び銀と酸化亜鉛の層の厚さに関連して選択しなければならない。低放射率被覆のためには、できる限り中性の反射色彩を有する被覆が要件である、しかし他の色を好むときには青色味の被覆である。更に弱い視感反射が高い視感透過率を得るために求められる。一般に要求される光学的性質は、銀層の何れかの側で3.0~4.5 nmの合計の厚さ



内で得られる、しかし異なる材料の異なる屈折率のため、一つの層の厚さを減ずることは、要求される色彩を回復するために一つ以上の他の層の厚さを調整する必要があることは理解すべきである。

犠牲金属層は2~12 nmの範囲での厚さのものが好ましい、そして或る場合には2~3 nmの範囲の厚さのものが好ましい。材料と接触するように浸透する酸素と反応するに充分な材料を含むことと、要求される光透過性を維持するために充分な材料を含むことの間のバランスに突き当たる。本発明により達成できる金属層の小さい厚さはそのすぐ上にある酸化亜鉛層の存在からもたらされる。その金属状態においてはこの層は良好な光透過に対するバリアーの役を果たし、従って全体的な被覆の光透過率が許容範囲内にあるべきときには最小の厚さを必要とする。しかしながらこの金属層の透過性は、それが酸化されたとき改良される。これは続く層の付与中に生じ、又基体のための曲げ処理及び/又は強

化処理の如き熱処理工程中にも生ずる。かかる後での熱処理を受けるときにはより厚い層例えば5~12 nmの層が推奨される。望ましくは犠牲金属の全部を酸化して、これによつて非反射性の光透過性金属酸化物の層を生ぜしめる。

下部被覆中の酸化錫及び二酸化チタンの相対割合には一般に厳密な規制はない。多重階層スパツタリング装置を使用するに当つての実際的な便宜さは、それらが基体の単一パスで共に付着せしめられることを要求できる。本発明の一つの有利な実施形態において、酸化錫は下部被覆の大きな部分を占める。この例において酸化錫の厚さは15~30 nmの範囲であるのが好ましく、二酸化チタンの厚さは2~8 nmの範囲であるのが好ましい。前述した如く下部被覆における酸化亜鉛は7~13 nmの厚さを有するのが好ましい。二酸化チタンは酸化錫よりも大なる屈折率を有するため、一つの酸化物の一部を他の酸化物で置換するに当つては、同じ光学的性質を与えるためには、二酸化チタンの厚さを

酸化錫の厚さの約75%とすべきである。

好ましくは上部被覆は、前記酸化亜鉛層及び前記最上部層の間に付着させた酸化錫の層を含む、かかる最上部層は二酸化チタンである。必須ではないが上部被覆のこの更に別の中間層は被覆のすぐ下の層に磨耗に対する追加の保護を与え、上部被覆中の他の金属酸化物の厚さを比例的に減ずるならば、それは被覆の光学的性質を著しく変えることはない。高硬度、従つて良好な耐磨耗性の酸化錫層は高度に緻密な酸化チタン層よりも付着させることが容易である。

被覆層の最上部上の保護被覆として付与するのが好ましい二酸化チタンの最上部層は、望ましくは8~15 nmの厚さを有すべきである。

酸化亜鉛及び酸化錫は、相互に実質的に同じ屈折率を有する、従つて光学的見地からは層の厚さにおいて何ら調整することなく相互に交換することができる。

被覆積重に当つて、それぞれの層の厚さの相対割合を切り換えると最も鋭利しうる光学的

差異は全体的な被覆の色彩における僅かな変化である。

本発明は青色反射色彩を有する被覆に対して約0.08の輻射率及び87%以下の光透過率を有するガラス材料の被覆基体を提供する。中性又は赤色味色彩が求められるか又は許容されるときには約88%の大なる光透過率を得ることができる。これは従来技術の被覆ガラス基体の光学的性質を越えた著しい進歩を表す。

本発明は大規模なときでさえも、かかる結果を均一かつ再現性が得られるという利点を提供する。特に本発明は大きなガラスシート(代表的には6m×3m)の全敷にわたつて87%の光透過率(青色彩色)を容易かつ再現性をもつて得ることができる。

製造時間中に、本発明は性質の容易な調整を製品に与えることを可能にする。これは所望される輻射率、視感透過及び反射色彩を得るために犠牲金属層の必要な厚さに関して最も表われる、何故なら本発明による上方酸化亜鉛層の存

在が、所望の性質を達成するために犠牲金属の正確な厚さに臨界性を少なくするからである。

本発明を実施例を挙げて以下に説明する。

#### 実施例 1

0.84の輻射率及び89%の光透過率を有する厚さ4mmのフロートガラスの窓ガラスパネルを処理室中に導入した。処理室は、それぞれチタン、錫、亜鉛、チタン及び銀のターゲットを有する5個の平らなマグネトロンスパッタリング源、入口及び出口ガスをロック、ガラスのためのコンベヤー、電力源、スパッタリングガス入口及び排気出口を有していた。

室内の圧力は0.15 Paに低下させた。パネルを活性化した第一チタン、錫及び亜鉛源を有するスパッタリング源中に送り、0.2 Paの有効作業圧力で酸素ガスで冷間スパッタリングをし、二酸化チタン層、続く酸化錫層及び酸化亜鉛層を基体上に付与した。次に酸素を排気し、基体を活性化された銀及び第二チタン源を有するスパッタリング源に戻した、しかしこの時スパツ

タリングガスとしてアルゴンを用い、銀層及びチタン層を付加し、スパツタリングガスとして酸素を用いて亜鉛、錫、第一チタン源を通し、更に別の酸化亜鉛、酸化錫及び二酸化チタンの層を付加した。形成された被覆はガラス面から見て下記の組成を有していた：

#### 下部被覆

二酸化チタン	3 nm
酸化錫 (SnO <sub>2</sub> )	2.25 nm
酸化亜鉛	1.0 nm

#### 反射層

銀	1.0 nm
---	--------

#### 上部被覆

二酸化チタンに変換するためのチタン	2.5 nm
酸化亜鉛	1.25 nm
酸化錫	1.0 nm
二酸化チタン	1.2 nm

被覆したガラスパネルはパネル(寸法6 m × 3 m)の全面にわたって約0.08の輻射率及び約87%の光透過率を有していた。被覆は青色

味(青緑色)反射彩色を示した。その色指数L、a、b(米国20910、メリーランド州、シルバースプリング、リンデンラン24~31のGardner Nectee of the Pacific Scientific Divisionから入手したSpectrograph Color Systemカロリメーターで被覆面で測定したハンター-反射率)はL=約23、a=約-1.5、及びb=約-4であった。この値はCIE D 65イルミネーションを用いて測定した。L<sub>90</sub>=23の値から視感反射R<sub>90</sub>は約5.3%であることが計算できる。

これらの光学的性質を得るのに必要な設定、特にチタン層の厚さの設定は容易に得られ、そしてこれらの性質を維持するために制御できた、かくして一通の生産実施中作られた全てのガラスパネルは要求された品質制御基準に合致した。

本実施例の変更において、特に曲げ及び/又は強化処理をガラスが受ける場合に特に好適である例において、上部被覆のチタン犠牲層の厚さを7 nmに増大し、他の被覆層及び厚さは同じままにした。

#### 実施例 2

実施例1の変更において、実施例1と同じ装置で同様のガラスパネルを作った、但し上層及び下層は下記の如く酸化錫の厚い層を有し、二酸化チタンの調整層は無しにした：

#### 下部被覆

酸化錫	2.6 nm
酸化亜鉛	1.0 nm

#### 反射層

銀	1.0 nm
---	--------

#### 上部被覆

二酸化チタンに変換するためのチタン	2.5 nm
酸化亜鉛	1.25 nm
酸化錫	2.5 nm

この被覆ガラスパネルは実施例1のそれと同じ均一光学的性質を有していたが、僅かに低下した耐磨耗性を有していた。

#### 実施例 3

別の被覆ガラスパネルを実施例1と同じ装置で作った、但しガラスと接して単一の比較的厚

い酸化鉛の層を有していた、即ち下記組成を有していた：

## 下部被覆

酸化鉛 28 nm

酸化亜鉛 10 nm

## 反射層

銀 10 nm

## 上部被覆

二酸化チタンに交換するためのチタン 2.5 nm

酸化亜鉛 10 nm

酸化鉛 10 nm

二酸化チタン 12 nm

この被覆ガラスパネルは、約88%の光透過率及び約0.08の反射率を有していた、共にパネル全面(6 m × 3 m)に共に均一であつた。それは他の実施例よりも中性の反射彩色を有していた。ハンター反射指数L、a、bはL=約22、a=約-5、及びb=約-3であつた。この値L=22から透過反射 $R_t$ は約4.8%であることが計算できる。

## 反射層

銀 10 nm

## 上部被覆

酸化物に交換するための不銹鋼 6 nm

酸化亜鉛 14 nm

二酸化チタン 10 nm

本明細書に記載した各被覆層の厚さの値は、米国ニュージャージー州フランダースのRudolph Researchによつて作られたエリブソメーターAUTORL II (商標)を用いThin Film Phenomena (マツタグロービル発行)にK.L.Chopraによつて記載された如き精円偏光測定法(ellipsometric method)で測定した値である。この装置はHe-Neレーザー(ラムダ=632.8 nm)を用い、測定は7°の入射角での反射でとつた。

特許出願人 グラヴルベル

代理人 安達光雄

同 安達智



## 実施例 4

第二のチタン膜を316不銹鋼のターゲットで置換した以外は実施例1と同じ装置で更に別の被覆ガラスパネルを作つた。多層被覆は下記の組成及び厚さに付着した：

## 下部被覆

酸化鉛 (SnO<sub>2</sub>) 15 nm

酸化亜鉛 14 nm

## 反射層

銀 10 nm

## 上部被覆

酸化物に交換するための不銹鋼 8 nm

酸化亜鉛 14 nm

二酸化チタン 10 nm

本実施例の改変において、被覆は次の通り付着させた：

## 下部被覆

酸化鉛 (SnO<sub>2</sub>) 15 nm

酸化亜鉛 14 nm

酸化物に交換するための不銹鋼 2 nm

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)6月3日

【公開番号】特開平2-239135

【公開日】平成2年(1990)9月21日

【年通号数】公開特許公報2-2392

【出願番号】特願平1-345057

【国際特許分類第6版】

C03C 17/36  
B32B 7/02 103  
C23C 14/06  
14/34

【F1】

C03C 17/36 8928-4G  
B32B 7/02 103 9349-4F  
C23C 14/06 8939-4K  
14/34 8939-4K

手 続 補 正 書

平成8年8月14日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示  
平成1年特許第345057号

2. 発明の名称  
被覆ガラス材料及びその被覆方法

3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
名 称 グラッセル

4. 代 理 人  
住 所 〒550 大阪市北区土佐堀1丁目6番20号  
新栄ビル6階 TEL(06)441-1815

氏 名 (9865) 井澤士 安 通 光 雄

5. 補正の対象  
明細書の特許請求の範囲の欄

6. 補正の内容  
別紙の通り。

以 上

別 紙

特許請求の範囲

1. 透明下部被覆及び透明上部被覆の間にサンドイッチされた複数の反射層を含有する多層被覆を担持するガラス材料の基体において、被覆に対する下部被覆が金属酸化物の少なくとも一つの層を含有し、被覆に対する上部被覆が、チタン、アルミニウム、不銹鋼、ビスマス、酸及びそれらの二つ以上の混合物からなる層から選択した犠牲金属の酸化物の層(これは犠牲金属の初期付着及びその酸化物への変換によって形成される)、15nm以下の厚さを有する酸化亜鉛の層、及び酸化銅、酸化ビスマス、酸化アルミニウム、二酸化チタン及びそれらの二つ以上の混合物からなる層から選択した金属酸化物の層と被覆層を含有することを特徴とする被覆基体。

2. 下部被覆が、酸化銅及び二酸化チタンから選択した金属酸化物の層を含有する請求項1記載の被覆基体。

3. 下部被覆が二つ以上の異なる金属酸化物を含有する請求項1又は2記載の被覆基体。

4. 下部被覆が基体上に付着した二酸化チタンの層及び酸化二酸化チタン上に付着した酸化銅の層を含有する請求項3記載の被覆基体。

5. 犠牲金属がチタンである請求項1〜4の何れかに記載の被覆基体。

6. 上部被覆の酸化亜鉛層が5〜15nmの範囲の厚さを有する請求項1〜5の何れかに記載の被覆基体。

7. 酸化銅層が7〜13nmの範囲の厚さを有する請求項3記載の被覆基体。

8. 下部被覆が被覆の直ぐ下に付着した酸化亜鉛の層を含む請求項1〜7の何れかに記載の被覆基体。

9. 酸化亜鉛の下被覆層及び上被覆層が相互に実質的に同じ厚さを有し、かかる厚さが5〜14nmの範囲である請求項8記載の被覆基体。

10. 被覆が8〜12nmの範囲の厚さを有する請求項1〜9の何れかに記載の被覆基体。

11. 0.1未満の反射率を有する請求項10記載の被覆基体。

12. 銅層に対する上部被覆及び下部被覆の各々の合計の厚さが30～45 nmの範囲である請求項1～11の何れかに記載の被覆基体。
13. 犠牲金属層が2～12 nmの範囲の厚さに付着せしめられている請求項1～12記載の被覆基体。
14. 犠牲金属層が2～3 nmの範囲の厚さに付着せしめられている請求項13記載の被覆基体。
15. 酸化層が16～30 nmの範囲の厚さで下部被覆中に存在し、二酸化チタンが2～8 nmの厚さで下部被覆中に存在する請求項2～14の何れかに記載の被覆基体。
16. 上部被覆が酸化亜鉛層と前記酸化層の間に付着させた酸化銅の層を有し、かかる最上層が二酸化チタンの層である請求項1～15の何れかに記載の被覆基体。
17. 二酸化チタンの最上層が8～15 nmの範囲の厚さを有する請求項16記載の被覆基体。
18. 一部の周辺領域よりまき接着剤のストリップを有し、前記部の残余部に請求項1～17の何れかに記載の被覆を有する被覆基体。
19. 基体が透明である請求項1～18の何れかに記載の被覆基体。
20. 被覆が、透明下部被覆及び透明上部被覆の間にサンドイッチされた腐の反射層を含有し、ガラス材料の基体上に多層被覆を付着させる方法において、銅層に対する下部被覆を金属酸化物の少なくとも二つの層を付着させることによって形成し、銅層に対する上部被覆を、順次、チタン、アルミニウム、不銹鋼、ビスマス、銅及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した犠牲金属の層を付着させ、金属を酸化物に変換し、15 nm以下の厚さを有する酸化亜鉛の層を付着させ、そして酸化銅、酸化ビスマス、酸化アルミニウム、二酸化チタン、及びそれらの二つ以上の混合物からなる群から選択した金属酸化物の最上部被覆層を付着させることによって形成することを特徴とする方法。
21. 層を電気的に導致されたスパッタリングによって付着させる請求項20記載の方法。
22. スパッタリングが多重障壁を使用する請求項21記載の方法。

23. 少なくとも二つの層を単一バスで付着させる請求項20～22の何れかに記載の方法。
24. 少なくとも一つの酸化物層を、酸気含有雰囲気中で各金属の反応性スパッタリングによって生成させる請求項20～22の何れかに記載の方法。
25. 被覆材料の層を付着させた後、被覆全体の被覆面の周辺領域部から除去し、次いで接着剤のストリップを上記領域部に付与する請求項20～24の何れかに記載の方法。
26. 被覆材料の除去を研磨ミルで行う請求項26記載の方法。